

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-070630

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl. B32B 29/00
B32B 27/10
B32B 27/28
D21H 27/30
D21H 27/36

(21)Application number : 10-104777

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 15.04.1998

(72)Inventor : SUZUKI YUKIKO
FURUKAWA HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 09178413 Priority date : 03.07.1997 Priority country : JP

(54) LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance rigidity by superposing at least one base paper and at least one different base material one upon another to pass both of them through a nip part under a pressure condition within a specific linear pressure range without applying an adhesive to integrate both of them.

SOLUTION: A base material is different from at least one base paper in material quality and form and composed of a synthetic polymer or a semi-synthetic polymer and the form thereof is a film or a fiber sheet. For example, one obtained by applying a pattern to the surface of paper or the like by printing or the like is designated and this base material and the base paper are passed through the nip part between metal rolls in such a state the printed surface of the base material is opposed to the base paper to be subjected to high pressure treatment under a pressure condition of linear pressure of 200-3,500 kg/cm to obtain a laminate in which a printing pattern is sealed. This laminate is constituted of the base paper and the base material or by inserting the base material or the base paper in the gap between a plurality of the base papers or the base materials and, since the adhesive of a coating surface for bonding pigments is not one for bonding the base paper with the different base material, it means one not substantially coated with an adhesive in high pressure treatment.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A layered product not having applied adhesives to a nip part characterized by comprising the following, but making them **** and unite with it substantially by a pressurizing condition of the linear pressure 200 - 3500 kg/cm.

A base paper of at least one sheet.

Even if this base paper has few different substrates, it piles up a kind, and they are a metallic roll and a metallic roll.

[Claim 2]The layered product according to claim 1 whose linear pressure of a nip part is 500 - 3500 kg/cm.

[Claim 3]The layered product according to claim 1 or 2 whose substrate is paper.

[Claim 4]Material of a substrate is the layered product of synthetic macromolecule or a semi-synthetic polymer according to claim 1 or 2 whose gestalt of a substrate is a film or a fibrous sheet in a kind at least.

[Claim 5]The layered product of synthetic macromolecule or a semi-synthetic polymer in which material of a substrate contains natural pulp according to claim 1 or 2 whose gestalt of a substrate is a fibrous sheet in a kind at least.

[Claim 6]The layered product according to claim 4 or 5 whose synthetic macromolecule is biodegradability.

[Claim 7]The layered product according to claim 4 whose film of synthetic macromolecule is a film of an ethylene vinyl alcohol copolymer.

[Claim 8]A layered product of claim 1-7 which provided an aqueous resin layer at least in one side given in any 1 paragraph.

[Claim 9]The layered product according to claim 8 which made paints contain in a resin layer.

[Claim 10]The layered product according to claim 8 or 9 which provided an ionizing radiation cured resin layer.

[Claim 11]A layered product of claim 1-10 used as a substrate for cards given in any 1 paragraph.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]High pressure treatment is carried out in this invention.

Therefore, the obtained layered product is related with the thing which reveals the original physical properties of a construct, and the thing which reveals different physical properties from the physical properties of a construct about the layered product made to unify.

It is related with a layered product applicable to the card base material excellent in the dimensional stability used for an identification card, a driver's license, a membership card, a magnetic recording card, an IC card, etc., and a printability.

[0002]

[Description of the Prior Art]Now, the thing using a layered product is used in all the places of society. For example, it is widely used in wrapping paper, a design, the design field, etc. For example, the rustproof sheet currently used for storage of metal, and transportation generally, As a base material, the laminated paper produced by carrying out the melting lamination of the polyolefin system films, such as polyethylene and polypropylene, the sheet which pasted ** nonwoven fabric and the polyolefin system film together, etc. are used for ** kraft, ** film, and ** kraft.

[0003]As a method of generally pasting paper together, although divided roughly into four kinds of wet lamination nation method, hot melt lamination process, dry lamination process, and extrusion coating lamination processes. A wet lamination nation method, dry lamination process, and extrusion coating lamination process is applied to the lamination of papers. After applying a water soluble adhesive and water dispersibility adhesives, usually pasting together in the wet lamination nation method while being in a damp or wet condition, and considering it as one, in order to remove the moisture contained in adhesives, it is made to evaporate and dry, and is the method of rolling round after the completion of adhesion. Since drainage system adhesives are being used for this method, it must evaporate moisture and a drying process is required for it.

[0004]In a dry lamination process, since aqueous or solvent type adhesives are applied and are dried first, it is the method of pasting paper together to an adhesive coated surface, and the process which this method also makes dry a solvent is required. In an extrusion coating lamination process, thermofusion resin is extruded as a thermofusion film from a slit die, it puts on continuation substrates, such as paper, and the near paper pasted together from it is put with it, and after sticking by pressure and joining, it is the method of carrying out cooling solidification of cooling and the melting film.

[0005]A drying process is required for each of wet lamination nation methods and dry lamination processes, and since adhesives are used, a coating apparatus is required, and moreover, the maintenance, cleaning, etc. are serious. An extrusion coating lamination process needs the equipment which extrudes thermofusion resin.

[0006]By the way, many cards, such as an identification card, a driver's license, a membership card, a magnetic recording card, and an IC card, are put in practical use. The use as which dimensional stability is required severely is in various cards. When using these cards, a certain amount of stiffness is needed.

[0007]For example, the card for magnetic recording consists of composition in which the magnetic recording layer was formed to one field of a substrate like a PET film. Generally, since the card for magnetic recording is used to some extent repeatedly, a film with high stiffness and folding endurance is used. However, since a substrate like a PET film has performed the surface treatment in order to provide a magnetic recording

layer, it is in the tendency for the rate of a cost ratio of the substrate in the card for magnetic recording to become high. In order to lower the cost of a substrate, various paper bases, such as paper of fine quality, a converted paper, and a combined paper, are proposed, but as a substrate of the card for magnetic recording, the paper base which satisfies all of dimensional stability, stiffness, the coating nature of a magnetic recording layer, and a printability is not obtained.

[0008]In cards, such as an identification card and a membership card, the picture of a mug shot may also be recorded on a card face with text, such as an address and a name. Especially recording these information is expected surface smooth nature and a printability.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]As for this invention, the layered product of a different substrate from the base paper of at least one sheet and this base paper which applied and piled up adhesives for a kind substantially and was unified by high pressure treatment at least is provided. The layered product is provided as a card base material.

[0010]

[Means for Solving the Problem]This invention is a pressurizing condition of the linear pressure 200 – 3500 kg/cm at a nip part of a substrate with which a base paper of at least one sheet differs from this base paper which piles up a kind at least and consists of a metallic roll and a metallic roll. It is a layered product not having applied adhesives but making them **** and unify substantially, and if a linear pressure of a nip part is 500 – 3500 kg/cm, a further outstanding effect will be acquired.

[0011]A layered product which has the performance this invention excelled [performance] that synthetic macromolecule or a semi-synthetic polymer was a kind at least, and a gestalt of a substrate was a film or a fibrous sheet in material of a substrate is obtained. A layered product which has the performance this invention excelled [performance] that synthetic macromolecule or a semi-synthetic polymer containing natural pulp was a kind at least, and a gestalt of a substrate was a fibrous sheet in material of a substrate is obtained.

[0012]It is decomposed by microorganism, even when after use is abandoned by nature as synthetic macromolecule and a semi-synthetic polymer are biodegradability. A layered product which has the performance which was more excellent in a film of synthetic macromolecule being a film of an ethylene vinyl alcohol copolymer is obtained. That is, it is one feature to unify a base paper and a various substrate by high pressure treatment, without this invention using adhesives substantially.

[0013]It is desirable when an aqueous resin layer is provided in one side of this layered product at least. It is still more desirable in it being the layered product which made paints contain in said resin layer, and more desirable in it being the layered product which provided an ionizing radiation cured resin layer on a resin layer. The above-mentioned layered product shows outstanding performance, when it uses as a substrate for cards.

[0014]

[Embodiment of the Invention]Since it unifies even if it will not apply adhesives substantially, if high pressure treatment of two or more sheets of papers is carried out in piles, as a result of examining many things, this invention persons also about the substrate of not only papers but others The base paper of at least one sheet, The base paper was a pressurizing condition of the linear pressure 200 – 3500 kg/cm at the

nip part of a different substrate which piles up a kind at least and consists of a metallic roll and a metallic roll, and when did not apply adhesives and they were ****(ed) substantially, it found out that a base paper and a substrate unified.

[0015]A different substrate from the base paper in this invention differs in a base paper, construction material, and a gestalt, and is specifically synthetic macromolecule or a semi-synthetic polymer, for example, and the gestalt of a substrate is a film or a fibrous sheet. Textiles may scatter the textiles themselves on a base paper in addition to a sheet shaped. Although what is substantially illustrated in the base paper is used, different paper of a substrate from the base paper in this invention, When a different point from a base paper points out what decorated the surfaces, such as paper, with the pattern by printing etc., for example, makes a printing surface and a base paper this counter and high pressure treatment of this invention is performed, while the layered product which confined the printing pattern is obtained and it can be seen from the outside, [of contents] The layered product containing a watermark which is not made even if it is going to alter what was printed is obtained.

[0016]The paper containing a watermark, etc. are used. Together with a base paper, the layered product containing a watermark is obtained by performing high pressure treatment of this invention in this. When this layered product chooses the thickness of the base paper to pile up, the paper containing the watermark which can adjust thickness is obtained. The composition of a base paper and a substrate, the composition in which the composition of the layered product of this invention inserted the substrate among two or more base papers, Constructs of all combination, such as a construct which the composition which inserted the base paper among two or more substrates, the composition which combined two or more sets of these constructs further, a base paper, and base papers overlapped, and was laminated with the base paper by a substrate, the laminated composition and a substrate, and substrates overlapping, are included.

[0017]The description in which the layered product which unified a different substrate from a base paper and this base paper differed from each base paper and the description with which each description of the substrate which it has was united is acquired. For example, unifying goes up [stiffness, intensity, etc.] or another characteristic etc. are given. As for this invention not applying adhesives substantially, a base paper and this base paper mean not applying the adhesives for pasting up a different substrate. Namely, although the adhesives called binder in order to paste up paints on stencil paper are usually included in coating layers, such as coat paper, When making the coating layer side of a base paper and coat paper counter and carrying out high pressure treatment, since the adhesives of a coating layer side do not paste up a base paper and coat paper, they are not what carried out coating of the adhesives substantially.

[0018]When everything but wrapping paper, a design, or the design field of especially the layered product obtained by this invention is the film or fibrous sheet of synthetic macromolecule as a substrate, The layered product obtained becomes usable as a substrate for cards [are and] in which dimensional stability excelled the usual paper, such as an identification card, a driver's license, a membership card, a magnetic recording card, and an IC card.

[0019]As a base paper used for this invention, paper of fine quality etc. are raised and as pulp currently used, For example, mechanical pulp, such as chemical pulp usually used, such as needle-leaved tree bleached kraft pulp (henceforth, NBKP) etc. and broad-leaved tree bleached kraft pulp (henceforth, LBKP), GP, BCTMP, and MP, is raised. The report grade paper containing pulp, such as pulp obtained from non-wood

raw materials, such as a kenaf, and DIP, etc. or the paper by which neutral paper making was carried out can also be used. The coated paper which has a coating layer containing paints can also be used.

[0020] Unless the effect of this invention is checked, a binder or an internal sizing compound, and especially an externally adding sizing compound can be used into a base paper, without being restricted. As a binder, for example Oxidized starch, enzyme modified starch, cation modified starch, Starch, such as ester starch and ether starch, methyl cellulose, ethyl cellulose, Carboxymethyl cellulose, methoxy cellulose, and hydroxycellulose, Completeness (or portion) saponification polyvinyl alcohol, carboxy denaturation polyvinyl alcohol, Polyvinyl alcohol, such as silicon denaturation polyvinyl alcohol, polyacrylamide, A polyvinyl pyrrolidone, an acrylic acid amide acrylic ester copolymer, The alkali salt of an acrylic acid amide acrylic ester methacrylic acid copolymer and a styrene maleic anhydride copolymer, Water soluble polymers, such as isobutylene and maleic anhydride copolymer alkali salt, and casein, Latex, such as polyvinyl acetate, polyurethane, polyacrylic acid, polyacrylic ester, polybutyl methacrylate, a styrene butadiene copolymer, and a polyvinyl chloride acetate copolymer styrene butadiene acrylic copolymer, etc. are raised. As a sizing compound, a rosin system sizing compound, an alkenyl succinic acid anhydride, etc. can be used suitably.

[0021] Unless the effect of this invention is checked, it is usable in an organic and inorganic loading material. For example, kaolin, talc, clay, calcium carbonate, calcination clay, Titanium oxide, diatomaceous earth, particle-like anhydrous silica, the activated clay, a zinc oxide, an aluminum oxide, Organic colors, such as inorganic pigments, such as aluminium hydroxide, sulfate of zinc, barium sulfate, a silicon dioxide, and colloidal silica, an urea-formaldehyde-resin filler, nylon powder, and polyethylene powder, are raised.

[0022] As synthetic macromolecule used for this invention, for example, polyethylene, polypropylene, Polyvinyl alcohol, an ethylene propylene copolymer, polystyrene, An ethylene-vinyl acetate copolymer, polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, Halogen containing polymers, such as a polyvinyl chloride polyvinyl alcohol copolymer, A polyhydroxybutyrate VARI rate copolymer, polyethylene terephthalate, Polybutylene terephthalate, an ethylene vinyl alcohol copolymer, The copolymer of aromatic polyester, such as polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate, acrylonitrile, and vinyl monomers, such as vinyl acetate, methyl acrylate, acrylic acid, allylsulfonic acid soda, and sodium styrenesulfonate, etc. are raised. Such synthetic macromolecules are made into film-izing or a fibrous form, and a base paper laminates.

[0023] A layered product with the hypoxia permeability which cannot reach in particular that the film of synthetic macromolecule is a film of an ethylene vinyl alcohol copolymer only in paper can be obtained. The gestalt of the textiles of such synthetic macromolecules, i.e., a synthetic fiber, may put textiles on a base paper as it is, and may make them a sheet shaped. The synthetic fiber in this invention also contains the synthetic pulp which made synthetic macromolecule the textiles of many branched state similar to wood pulp. Furthermore it may mix with natural pulp etc. and may be made a sheet shaped.

[0024] As textiles of synthetic macromolecule, a low melting point component (80-140 **) and a high-melting point ingredient (170-250 **), respectively Eccentricity or the sheath-core type on a concentric circle, Bicomponent fibers, such as a windmill type with which both ingredients were arranged by the ****-like side by side type, and both ingredients were arranged by turns or a lamination type, a multicore type which uses a textiles molding component as a core component, and a blend spinning type with which it was only mixed and melt spinning of both the ingredients was carried out, etc. are raised. As for

the combination of a low melting point component and a high-melting point ingredient, polyethylene/polyethylene terephthalate, polypropylene/polyethylene terephthalate, a polyethylene terephthalate denaturation thing / polyethylene terephthalate, etc. are raised.

[0025]The bicomponent fiber which comprises a low melting point component which comprised polyolefine textiles, aliphatic polyester textiles with biodegradability, aromatic polyester textiles, and these textiles also in these, and a high-melting point ingredient is used especially preferably. These synthetic fibers can also use together and use two or more sorts.

[0026]The fiber length of the synthetic fiber used when mixing with natural pulp etc. and making it a sheet shaped has a preferred thing 50 mm or less in length. If it exceeds 50 mm, it will be hard to distribute to aqueous suspension as a paper-making raw material, and flocks are formed, and the paper of uniform conditions is not obtained.

[0027]When the sheet of a substrate is a fibrous sheet, 10 to 100% of the textiles of the rate of the textiles of polymers contained in a substrate sheet are preferred. The blending effect of synthetic macromolecule does not show up that it is incidentally less than 10% easily. For example, if it sees with dimensional stability when polyester fiber is blended, the rate of a compounding ratio is inferior to dimensional stability in it being less than 10%, and if the rate of a compounding ratio of a synthetic fiber increases, the effect of **** stability will become good.

[0028]As a biodegradable film used for this invention, films, such as polybutylene succinate, a polycaprolactone, polylactic acid, and cellulose acetate, are raised. The biodegradable fiber of the synthetic fiber used by this invention can use what fibrosed the material of the biodegradable film which raised previously.

[0029]If an aqueous resin layer is provided at least in one side before high pressure treatment or after processing, surface smoothness can go up further, and the layered product which was excellent in the coating nature of various paints in a post process, adhesion, or a printability can be obtained.

[0030]As aqueous resin used by this invention, for example Full saponification or partial saponification polyvinyl alcohol, The acetoacetyl-ized polyvinyl alcohol which introduced the aceto cetyl group by making diketene react to polyvinyl alcohol etc., Polyvinyl alcohol, fumaric acid, phthalic anhydride, trimellitic anhydride, A reactant with polyvalent carboxylic acid, such as itaconic acid anhydride, or the esterification material of these reactants, Vinyl acetate, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, crotonic acid, The carboxy denaturation polyvinyl alcohol obtained as a saponification thing of a copolymer with ethylenic unsaturated carboxylic acid, such as acrylic acid and methacrylic acid, Silicon denaturation polyvinyl alcohol, vinyl acetate and ethylene sulfonic acid, The sulfonic acid denaturation polyvinyl alcohol obtained as acrylic sulfonic acid, allylsulfonic acid, or a saponification thing of a copolymer with the salt, Vinyl acetate, ethylene, pro PUREN, isobutylene, alpha-octene, Olefin denaturation polyvinyl alcohol, vinyl acetate and acrylonitrile, methacrylonitrile denaturation polyvinyl alcohol which are produced by saponifying the copolymer of olefins, such as alpha-DOTESEN and alpha-octa dodecen, The amide denaturation polyvinyl alcohol produced by saponifying the copolymer of vinyl acetate and amide, such as acrylamide and methacrylamide, Polyvinyl alcohol, such as pyrrolidone denaturation polyvinyl alcohol produced by saponifying the copolymer of vinyl acetate and N-vinyl pyrrolidone, Methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, Cellulosics, such as carboxymethyl cellulose, casein, gum arabic, Starch, such as oxidized starch, etherification starch,

dialdehyde starch, and esterification starch, a styrene butadiene copolymer emulsion, a vinyl acetate vinyl-chloride ethylenic copolymer emulsion, a methacrylate butadiene copolymer emulsion, etc. are mentioned. [0031] Also in these aqueous resin, various denaturation polyvinyl alcohol, a cellulosic, and casein are preferred, and acetoacetyl-ized polyvinyl alcohol, carboxy denaturation polyvinyl alcohol, and silicon denaturation polyvinyl alcohol are especially more preferred.

[0032] When paints are added in the layer containing aqueous resin, smooth nature and a printability are gone up further and it is desirable. As an example of paints, for example Kaolin, talc, clay, calcium carbonate, Calcination clay, titanium oxide, diatomaceous earth, particle-like anhydrous silica, the activated clay, Organic colors, such as inorganic pigments, such as a zinc oxide, an aluminum oxide, aluminium hydroxide, sulfate of zinc, barium sulfate, a silicon dioxide, colloidal silica, white mica, sericite, phlogopite, and black mica, an urea-formaldehyde-resin filler, nylon powder, and polyethylene powder, are raised. Generally 0.2-3 micrometers carries out the resinous principle 100 weight-section pair of the mean particle diameter of paints about good **** and the amount used, and it is preferably blended in about 80-350 weight sections five to 500 weight section.

[0033] When the field which hits a metallic roll improving peeling has an aqueous resin layer, a release agent may be made for the processed layered product to become difficult to separate from a roll, when carrying out high pressure treatment by the nip part which consists of a metallic roll and a metallic roll, but to contain in an aqueous resin layer. As a release agent, a hydrocarbon system, a fatty acid system, a higher alcohol system, a fatty-acid-amide system, an ester system, metallic soap systems, those mixed stock, etc. are raised, and an addition is suitably adjusted by each kind.

[0034] After mixture dispersion of the coating liquid containing aqueous resin is enough carried out if needed by mixing and agitators, such as a mixer, attritor, a ball mill, and a roll mill, it is applied on a paper base by a publicly known coater in some numbers.

[0035] If the aqueous resin layer was provided at least in one side before high pressure treatment or after processing and also an ionizing radiation cured resin layer is provided, the substrate for magnetic recording cards superior to that of the coating nature of the magnetic recording layer of a post process or a printability can be obtained. A prepolymer as shows below the ionizing radiation hardening resin used by this invention, for example, monomers and oligomer, or these mixtures are used.

(A) Radical polymerization nature monofunctional monomer acrylic acid, ethyl acrylate, Hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, Phenoxy ethyl acrylate, TORIROKISHI ethyl acrylate, nonylphenoxyethyl acrylate, Tetrahydrofurfuryl oxy ethyl acrylate, 1, 3-dioxolane acrylate, Phenoxydiethylene-glycol acrylate, benzyl acrylate, Butoxy ethyl acrylate, cyclohexyl acrylate, dicyclopentanyl acrylate, dicyclopentenylacrylate, glycidyl acrylate, carbitol acrylate, isobornyl acrylate, etc.

[0036] (B) Radical polymerization nature polyfunctional monomer 1,6-hexanediol diacrylate, Neopentyl glycol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, Tripropylene glycol diacrylate, dicyclopentanyl diacrylate, Butylene-glycol diacrylate, pentaerythritol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, propylene oxide denaturation trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol — doria — KURRETO, ditrimethylolpropanetetraacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, caprolactone denaturation dipentaerythritol hexaacrylate, tetramethylolmethane tetraacrylate, etc.

[0037](C) Radical polymerization nature oligomer (prepolymer)

Polyester (poly) acrylate, urethane (poly) acrylate, epoxy (poly) acrylate, polyol (poly) acrylate, etc. 2-chloroethyl vinyl ether, 2-hydroxyethyl vinyl ether, A cationic polymerization nature monomer or/and oligomer, such as 4-hydroxybutyl vinyl ether, triethylene glycol divinyl ether, and 1,4-cyclohexane dimethanol divinyl ether, can also be used. A cationic initiator is required to blend a cationic polymerization nature monomer or/and oligomer. By ionizing radiation exposure, especially if such a cationic initiator is a substance which makes cationic polymerization start, it is not limited, but diazonium salt, iodonium salt, sulfonium salt, a metallocene compound, etc. are raised. The addition of these cationic initiators, If more [to a cationic polymerization nature monomer or/and oligomer 100 weight section, if about 0.1–10 weight sections are preferred and there are than 0.1 weight section, polymerization initiation capacity will become insufficient easily, and] than ten weight sections, [few] The solubility of an effect not only serving as saturation but a cationic initiator may worsen, and an adverse effect, like the transparency of a coat is inferior may arise.

[0038] The coating amount of ionizing radiation hardening resin has preferred $0.1 - 10 \text{ g/m}^2$, and is $0.5 - 5 \text{ g/m}^2$ more preferably. Incidentally, the surface cannot be covered as it is less than 0.1 g/[m]^2 , but it is inferior to the coating nature of a magnetic paint, and a printability. If 10 g/m^2 is exceeded, the energy of ionizing radiation required to stiffen a coating layer is needed for a large quantity, or hardening is insufficient and a monomer remains.

[0039] As ionizing radiation, an electron beam, ultraviolet rays, alpha rays, a beta ray, a gamma ray, X-rays, etc. are mentioned, for example. the electron beam with which alpha rays, a beta ray, a gamma ray, and X-rays are easy handling since the problem of the danger of a human body accompanies, and the use has spread also industrially, and ultraviolet rays — it is used preferably.

[0040] As for the quantity of the electron beam with which it irradiates, when the ionizing radiation to be used is an electron beam, for example, it is desirable to adjust in about 1–200 kGy as an absorbed dose. Since an exposure which radiation effects sufficient in less than 1 kGy are not acquired, but exceeds 200kGy has a possibility of degrading the substrate of this invention, it is not preferred. Although business of a scanning method, a curtain beam method, the broad beam method, etc. is carried out, for example and it is necessary to control the accelerating voltage at the time of irradiating with an electron beam with the thickness of a substrate as an exposure method of an electron beam, about 150–300 kV is suitable. Since heat is hardly applied when glazing, coloring and the curl adjustment of a sheet by heat can be performed easily.

[0041] Unless the effect of this invention is checked, an interlayer may be provided between a substrate and a base paper if needed [such as the purpose of raising a whiteness degree]. As paints used for an interlayer, what was illustrated with the loading material mentioned above can be used, and it is desirable for mean particle diameter to be 2.0 micrometers or less.

[0042] Make binders contain in an interlayer, in order to usually paste up paints. As binders, for example Starch, hydroxyethyl cellulose, Methyl cellulose, carboxymethyl cellulose, gelatin, casein, Gum arabic, polyvinyl alcohol, acetoacetyl groups denaturation polyvinyl alcohol, Carboxyl group denaturation polyvinyl alcohol, silicon denaturation polyvinyl alcohol, Diisobutylene and a maleic anhydride copolymer salt, a styrene maleic anhydride copolymer salt, an ethylene acrylic acid copolymer salt, a styrene acrylic acid

copolymer salt, a styrene butadiene copolymer emulsion, urea resin, melamine resin, amide resin, etc. are mentioned. About 10-300 weight sections of binders are contained to the paints 100 above-mentioned weight section more preferably [it is desirable and] than five to 500 weight section. An interlayer's coverage is usually $0.1 - 10 \text{ g/m}^2$, and is the range of $1.0 - 8 \text{ g/m}^2$ preferably.

[0043]As for the metallic roll temperature processed by this invention, 20-300 ** is preferred. Although it has influence of outdoor air temperature as roll temperature is less than 20 **, the surface of a roll dews generally and an operation too problem occurs easily. Since the quantity of heat told to a layered product changes with ram speed, if even the temperature of 300 ** or less has slow ram speed, a blister may generate the optimal temperature region of roll temperature. However, if 300 ** is exceeded generally, the moisture of a layered product will become at a stretch with a gas, when volume blisters rapidly in a layered product, the part and substrate of a base paper will exfoliate selectively, the blister phenomenon in which the surface blisters will be caused, and a uniform layered product will be hard to be obtained.

[0044]Although the ram speed in this invention has large relation with temperature and it cannot determine it strictly like ****, the amount of its $1-500\text{-m}$ is desirable. If a part for 500-m is incidentally exceeded, the temperature and the pressure which get across to a layered product are not enough, and the effect for which it asks is hard to be acquired.

[0045]2 to 15% of moisture in case the base paper or substrate at the time of application of pressure is paper is desirable, and a layered product is obtained effectively [it is more desirable and] at the time of 5 to 10% of range. Incidentally ***** of textiles and textiles is bad in it being less than 2%, and an effect is not acquired, but if it exceeds 15%, the phenomenon in which textiles swell too much and a part is lengthened will set, and a uniform layered product will be hard to be obtained.

[0046]When the nip linear pressure of the pressurizing condition of this invention is less than 200 kg/cm , if the effect for which this invention asks is not acquired but cm is exceeded in 3500kg /, an effect is saturated and it is not efficient. The layered product which was further excellent in a pressurizing condition being $500 - 3500 \text{ kg/cm}$ is obtained. It is smooth in the surface, and the layered product which let the nip part formed by this metallic roll and metallic roll pass has high air permeability, is that of ***** and ***** and can be formed without problems, such as a printing layer and a protective layer.

[0047]

[Example]Although an example is shown below and this invention is more concretely explained to it, of course, it is not limited to these. Unless it refuses in particular, a "weight section" and "% of the weight" are shown the "part" in an example, and "%", respectively.

[0048]As example 1 stock pulp, NBKP/LBKP prepared two eighths of combination pulp to CSF500ml, to pulp, talc was added, pulp was prepared so that it might add 1.8% and might become 9.7% by paper ash further in 0.3% and a sulfuric acid band about a rosin system sizing compound, and paper making was carried out with the multi-plunger fourdrinier. At the process of paper making, the size press of the 6.5% of starch (trade name; ace A prince cornstarch company make) liquid was carried out so that it might become double-sided bubble **** 2 g/m^2 at solid content. As for the paper moisture of the obtained paper, the U.S. tsubo was 95 micrometers in thickness of paper in 69.5 g/m^2 5.5%. The film (trade name; Eval EF-E#20 Kuraray Co., Ltd. make) of the copolymer of ethylene vinyl alcohol is made to laminate on this paper, The paper which carried out paper making like one more sheet was piled up, the nip part formed with a metallic

roll and a metallic roll was pressurized on condition of for 10-m/in linear pressure 2000 kg/cm, the roll temperature of 150 **, and **** speed, and the layered product was obtained. The thickness of this layered product was 121 micrometers. Oxygen transmission quantity was 84.8 ml/m², 24h, and atm (the GL Sciences make, a GPM-250; gas-chromatograph connection type, a measuring condition; 30 **, 0%RH). It was a layered product which has the oxygen permeability which this layered product has a hand of paper, and is not usually acquired in paper.

[0049]As example 2 stock pulp, LBKP adjusted to 462 ml 60 copies, The pulp which added 40 copies of sheath type textiles (trade name; ESC864 2x5 (2d x 5 mm) Chisso Corp. make) which consist of a core part of polypropylene and a covering section of polyethylene was adjusted, and hand papermaking was carried out with the conventional method using the TAPPI standard sheet machine. The U.S. tsubo of the obtained paper was 156 g/m², and thickness of paper was 403 micrometers. It put between two sheets which carried out paper making of this sheet to this paper in Example 1, and except having considered it as the roll temperature of 120 **, and linear pressure 1000 kg/cm, high pressure treatment was carried out by the same method as Example 1, and the layered product was obtained. The thickness of this layered product was 373 micrometers, and the Gurley stiffness 9285 and underwater ductility were 0.55. This layered product was a layered product which has the dimensional stability which is excellent in stiffness and is not usually acquired in paper.

[0050]Paper making was carried out with the multi-plunger fourdrinier like Example 1 except having made that LBKP used 100 copies as example 3 stock pulp, and the U.S. tsubo into 50 g/m². The pulp which added 60 copies and 40 copies of polyethylene system synthetic pulps (trade name;SWP-E400 Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make) for LBKP adjusted to 462 ml as stock pulp was prepared, and hand papermaking was carried out with the conventional method using the TAPPI standard sheet machine. The U.S. tsubo of the obtained paper was 321 micrometers in 153 g/m² and thickness of paper. The handmade paper which blended the synthetic pulp among two sheets of papers which carried out paper making was put, high pressure treatment was carried out on condition of the roll temperature of 100 **, and linear pressure 1000 kg/cm, and the layered product was obtained.

[0051]Coating of the silicon denaturation polyvinyl alcohol (trade name: R-1130 Kuraray Co., Ltd. make) was carried out to one side of the layered product obtained in example 4 Example 3 by the bar coating machine so that it might become 2 g/m², and the layered product which provided the aqueous resin layer in one side was obtained.

[0052]2g/m of electron beam hardening resin (trade name; made by GRANDIC EB7-0311 Dainippon Ink) ² coating is carried out to the silicon denaturation polyvinyl alcohol coating surface side of the layered product obtained in example 5 Example 4, Using the electron beam irradiation device (CB-150, product made by ESI), it glared on condition of 165 kV and 50kGy, and the layered product was obtained.

[0053]In example 6 Example 4, The layered product was obtained by the same method as Example 4 except the paint which carries out coating to one side having made coverage 3 g/m² in the paints which blended 66 copies of silicon denaturation polyvinyl alcohol (trade name: R-1130 Kuraray Co., Ltd. make), and 34 copies of kaolin (trade name: ultra white 90 made in Engelhardt).

[0054]In example 7 Example 3. After carrying out coating of the 2 g/m² in the paints which blended 66 copies of silicon denaturation polyvinyl alcohol (trade name: R-1130 Kuraray Co., Ltd. make), and 34 copies

of kaolin (trade name: ultra white 90 made in Engelhardt) on 50 g/m² which carried out paper making. The layered product was obtained by the same method as Example 3 except having put between the coating surface and the opposite hand the synthetic fiber combination paper which carried out hand papermaking in Example 2.

[0055] It processed like Example 2 except having considered it as the roll temperature of 150 **, and linear pressure 350 kg/cm in example 8 Example 2. The thickness of this layered product was 380 micrometers, the Gurley stiffness 6702, and underwater ductility 0.60.

[0056] In example 9 Example 1, the U.S. tsubo of the paper which carried out paper making 140 g/m². The layered product was obtained by the same method as Example 1 except having considered it as polybutylene succinate horse mackerel peat (trade name: Bionolle #3001 Showa High Polymer Co., Ltd. make) and linear pressure 1000 kg/cm instead of the copolymer of ethylene vinyl alcohol as biodegradation biosynthesis resin polymers.

[0057] It created by the same method as Example 1 except having made the pressurizing condition of comparative example 1 Example 1 into 100 kg/cm. The base paper and sheet which were made to laminate were not unified.

[0058] About Examples 3-6, the result of having measured underwater ductility, a chip box-proof, air permeability, and smoothness is shown in Table 1.

[0059] (1) It measured by the method based on the B method of underwater ductility measuring method J.TAPPI No.27. That is, the elongation 5 minutes after immersion time was measured with the Fenchel ductility tester, and underwater ductility was computed by the following formulas.

Underwater ductility (%) = $(L' - L) / L \times 100$ L: The first length (mm)

L': Length after immersion (mm)

(2) According to chip box-proof measuring method JIS P 8115, it measured using the chip box-proof [MIT] testing machine.

[0060] (3) It bent, the return value Gurley rigidity tester was used, and the sample with a 25.4 mm [in width] x length of 63.5 mm was measured. Weight attached 5-g weight to a 50.8-mm position from the fulcrum of the balanced pendulum. The position of the specimen grip of a tester is doubled with 38.1 mm, and a sample is attached to a specimen grip. The other end of a sample is held and raised to a specimen grip position. The specimen was detached, the counteraction produced when returning from the state where the sample was bent was applied to the Gurley balance pendulum, and the pendulum read the graduation which swayed and calculated the numerical value of the graduation. Measurement performed the lengthwise direction of the sample about the transverse direction, and took the average. What applied 100 to the acquired average value was bent, and it was considered as the return value. Measurement was performed 5 times about each sample.

[0061]

[Table 1]

	水中伸度 (%)	透気度 (秒)	平滑度 (秒)	耐折 (回)	ガーレー (mg)	曲げ戻 り値
実施例3	0.87	10000<	715	1460	1046	350
実施例4	0.85	10000<	853	1183	1766	360
実施例5	0.84	10000<	1202	563	1532	340
実施例6	0.85	10000<	496	1015	1443	355
実施例7	0.72	10000<	773	2530	1354	370
実施例8	0.60	10000<	560	3025	1760	550
実施例9	0.66	10000<	350	4523	3384	400
比較例1	基紙およびシートは一体化しなかった。					

[0062] Since high pressure treatment was carried out to the nip part which consists of a metallic roll and a metallic roll in all the examples, it excelled in smooth nature, and printing etc. were able to be performed satisfactorily.

[0063]

[Effect of the Invention] A different substrate from a base paper and this base paper is made to laminate so that clearly from Table 1, and the layered product which the layered product which was excellent in stiffness was made, and utilized the performance of the unified substrate is made, without using adhesives substantially by carrying out high pressure treatment by the nip part which consists of a metallic roll and a metallic roll. In detail, all of dimensional stability, stiffness, and a printability are satisfied, and it can respond also to a small lot, and the paper used as a also economically outstanding substrate for cards is obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-70630

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
B 3 2 B 29/00		B 3 2 B 29/00
27/10		27/10
27/28	1 0 2	27/28
D 2 1 H 27/30		D 2 1 H 1/02
27/36		1 0 2
		B
		C
		審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)
(21) 出願番号	特願平10-104777	(71) 出願人
(22) 出願日	平成10年(1998) 4月15日	000122238 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号
(31) 優先権主張番号	特願平9-178413	(72) 発明者
(32) 優先日	平9(1997) 7月3日	徳木 由紀子 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子 製紙株式会社尼崎研究センター内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者
		古川 博之 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子 製紙株式会社尼崎研究センター内

(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【要約】

【課題】 少なくとも1枚の基紙と、この基紙とは異なる基材の少なくとも一種を、実質的に接着剤を塗布せず重ね合わせ、高圧処理により一体化した積層体を提供するものである。さらに、その積層体をカード基材として提供するものである。

【解決手段】 少なくとも1枚の基紙と、該基紙とは異なる基材の少なくとも一種を重ね合わせ、金属ロールと金属ロールとからなるニップ部に線圧200～3500 kg/cmの加圧条件で、実質的に接着剤を塗布せず通紙して一体化させた積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 枚の基紙と、該基紙とは異なる基材の少なくとも一種を重ね合わせ、金属ロールと金属ロールとからなるニップ部に線圧 200～3500 kg/cm の加圧条件下、実質的に接着剤を塗布せず通紙して一体化させたことを特徴とする積層体。

【請求項 2】 ニップ部の線圧が 500～3500 kg/cm である請求項 1 記載の積層体。

【請求項 3】 基材が紙である請求項 1 または 2 記載の積層体。

【請求項 4】 基材の材料が合成高分子または半合成高分子の少なくとも一種で、基材の形態がフィルムまたは繊維シートである請求項 1 または 2 記載の積層体。

【請求項 5】 基材の材料が天然パルプを含む合成高分子または半合成高分子の少なくとも一種で、基材の形態が繊維シートである請求項 1 または 2 記載の積層体。

【請求項 6】 合成高分子が生分解性である請求項 4 または 5 記載の積層体。

【請求項 7】 合成高分子のフィルムがエチレン・ビニルアルコール共重合体のフィルムである請求項 4 記載の積層体。

【請求項 8】 少なくとも片面に水性樹脂層を設けた請求項 1～7 のいずれか一項記載の積層体。

【請求項 9】 樹脂層中に顔料を含有させた請求項 8 記載の積層体。

【請求項 10】 更に、電磁放射線硬化樹脂層を設けた請求項 8 または 9 記載の積層体。

【請求項 11】 カード用基材として用いられる請求項 1～10 のいずれか一項記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高圧処理することにより一体化させた積層体に関し、得られた積層体が構成体の元の物性を発現するもの、および、構成体の物性とは異なる物性を発現するものに関する。さらに、身分証明書、運転免許証、会員証、磁気記録カード、IC カード等に使用される寸法安定性、印刷適性に優れたカード基材に応用できる積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、積層体を利用したものは社会のあらゆるところで使用されている。たとえば、包装紙、意匠やデザイン分野等で広く用いられている。例えば、金属製の保護、輸送に使用されている防錆シートは一般に、支持体としては①クラフト紙、②フィルム、③クラフト紙にポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系フィルムを溶融ラミネートして得られるラミネート紙や、④不織布とポリオレフィン系フィルムを貼り合わせたシート等が使用されている。

【0003】 一般的に紙を貼り合わせる方法としては、ウェットラミネーション法、ホットメルトラミネーシ

ン法、ドライラミネーション法、押し出しコーティング・ラミネーション法の 4 種類に大別されるが、紙同士の貼り合わせには、ウェットラミネーション法、ドライラミネーション法、押し出しコーティング・ラミネーション法が適用される。ウェットラミネーション法では、通常、水溶性接着剤、水分散性接着剤を塗布し、溶融状態にある間に貼り合わせ、一体とした後に、接着剤中に含まれている水分を除去するために蒸発、乾燥させ、接着完了後、巻き取る方法である。この方法は、水系接着剤を使用しているため、水分を蒸発させなければならず、乾燥工程が必要である。

【0004】 ドライラミネーション法では水性或いは溶剤タイプの接着剤を塗布し、まず、乾燥させてから、接着剤面に紙を貼り合わせる方法であり、この方法も、溶剤を乾燥させる工程が必要である。押し出しコーティング・ラミネーション法では、熱溶融樹脂をスリットダイから熱溶融フィルムとして押し出し、紙などの連続基材上に乗せ、その上から貼り合わせる側の紙を乗せ、圧着、換合した後、冷却、溶融フィルムを冷却固化させる方法である。

【0005】 ウェットラミネーション法、ドライラミネーション法はいずれも乾燥工程が必要であり、また、接着剤を使用するので装置工費が必要で、なおかつそのメンテナンス、清掃等が大変である。押し出しコーティング・ラミネーション法は、熱溶融樹脂を押し出す設備が必要である。

【0006】 ところで、身分証明書、運転免許証、会員証、磁気記録カード、IC カード等多くのカードが実用化されている。様々なカードの中には寸法安定性が厳しく要求される用途がある。また、これらカードは使用する上で、ある程度の剛度が必要とされる。

【0007】 例えば、磁気記録用カードは、PET フィルムのような基材の一方の面に磁気記録層を形成した構成からなっている。一般に、磁気記録用カードはある程度繰り返し使用されることから、剛度、耐折性の高いフィルムが使用される。しかしながら、PET フィルムのような基材は磁気記録層を設けるため表面処理を施していることから磁気記録用カード中の基材のコスト比率が高くなる傾向にある。基材のコストを下げるために、上質紙、加工紙、複合紙等の種々の紙基材が提案されているが、磁気記録用カードの基材としては、寸法安定性、剛度、磁気記録層の塗工性、印刷適性を全て満足する紙基材は得られていない。

【0008】 また、身分証明書、会員証等のカードにおいては住所、氏名等の文字情報とともに顔写真の画像もカード表面に記録されることがある。これらの情報を記録するには表面の平滑性、印刷適性が特に望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、少なくとも

1枚の基紙と、この基紙とは異なる基材の少なくとも一種を、実質的に接着剤を塗布せず重ね合わせ、高圧処理により一体化した積層体を提供するものである。さらに、その積層体をカード基材として提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも1枚の基紙と、該基紙とは異なる基材の少なくとも一種を重ね合わせ、金属ロールと金属ロールとからなるニップ部に線圧200～3500 kg/cmの加圧条件で、実質的に接着剤を塗布せず通紙して一体化させたことを特徴とする積層体であり、ニップ部の線圧が500～3500 kg/cmであればさらに優れた効果が得られる。

【0011】本発明は、基材の材料が合成高分子または半合成高分子の少なくとも一種で、基材の形態がフィルムまたは繊維シートであると、優れた性能を有する積層体が得られる。本発明は、基材の材料が天然パルプを含む合成高分子または半合成高分子の少なくとも一種で、基材の形態が繊維シートであると、優れた性能を有する積層体が得られる。

【0012】また、合成高分子および半合成高分子が生分解性である、使用後は自然界に放棄された場合でも微生物により分解される。また、合成高分子のフィルムがエチレン・ビニルアルコール共重合体のフィルムである、よりすぐれた性能を有する積層体が得られる。即ち、本発明は実質的に接着剤を使用せずに、高圧処理によって基紙と各種基材を一体化することが一つの特徴である。

【0013】さらに、少なくとも該積層体の片面に水性樹脂層を設けると望ましい。また、前記樹脂層中に顔料を含有させた積層体であると更に好ましく、樹脂層上に電解放射硬化樹脂層を設けた積層体であるより好ましい。上記の積層体は、カード用基材として用いた場合、優れた性能を示す。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明者らは、紙を2枚以上重ねて高圧処理すると実質的に接着剤を塗布しなくても一体化することから、紙同士だけでなく、その他の基材についても種々検討した結果、少なくとも1枚の基紙と、その基紙とは異なる基材の少なくとも一種を重ね合わせ、金属ロールと金属ロールとからなるニップ部に線圧200～3500 kg/cmの加圧条件で、実質的に接着剤を塗布せず通紙すると、基紙と基材が一体化することを見出した。

【0015】本発明での基紙と異なる基材とは、基紙と材質および形態の異なるものであり、具体的には、例えば合成高分子又は半合成高分子で、基材の形態はフィルム又は繊維シートである。繊維はシート状以上に繊維そのものを基紙上にばら蒔いてもよい。また、本発明での基紙と異なる基材の紙とは、実質的には基紙の中で例示

されているものが使用されるが、基紙と異なる点は、例えば紙等の表面に印刷等で模様をつけたものを指し、これを印刷面と基紙とを対向させて、本発明の高圧処理を行うと、印刷模様を封じ込めた積層体が得られ、外側から中身が見えるとともに、印刷されたものを改竄しようとしても出来ないような透かし模様の入った積層体が得られる。

【0016】さらに、透かしが入った紙なども使用される。これを基紙と合わせて、本発明の高圧処理を行うことにより、透かしの入った積層体が得られる。この積層体は重ね合わせる基紙の厚みを選択することにより、厚みの調整が可能な透かしの入った紙が得られる。本発明の積層体の構成は、基紙と基材との構成、複数の基紙の間に基材を挿入した構成、複数の基材の間に基紙を挿入した構成、さらにこれらの構成例を複数組み合わせた構成、基紙と基紙が重なり合って基材と積層した構成、基材と基材が重なり合って基紙と積層した構成体などあらゆる組み合わせの構成体を含むものである。

【0017】基紙と、この基紙とは異なる基材を一体化した積層体は、それぞれの基紙、及び基材のそれぞれの持つ性状をあわせた性状とは異なる性状が得られる。例えば、一体化することで剛度、強度等がであったり、別々の特性等が付与される。本発明の実質的に接着剤を塗布しないことは、基紙とこの基紙とは異なる基材を接着するための接着剤を塗布しないことを意味するものである。即ち、コート紙等の塗工層には顔料類を原紙上に接着させる目的でバインダーといわれる接着剤を通常含んでいるが、基紙とコート紙の塗布層面を対向させて高圧処理する場合は、塗布層面の接合部は基紙とコート紙を接着するものではないので、実質的に接着剤を塗工したのではない。

【0018】本発明で得られる積層体は、包装紙、窓紙やデザイン分野の他、特に基材として合成高分子のフィルムまたは繊維シートである場合、得られる積層体は通常の紙より寸法安定性が優れたおり、身分証明書、運転免許証、会員証、磁気記録カード、ICカード等のようなカード用基材としての使用が可能となる。

【0019】本発明に使用される基紙としては、上質紙等があげられ、使用されているパルプとしては、例えば、通常用いられる針葉樹樹クラフトパルプ（以下NBKP）等や広葉樹樹クラフトパルプ（以下LBKP）等の化学パルプ、GP、BCTMP、MP等の機械パルプがあげられる。また、ケパ等の非木材原料から得られるパルプ、DIP等のパルプ等を含む中質紙あるいは中性抄紙された紙も使用できる。さらに、顔料を含む塗工層を有する塗工紙も使用できる。

【0020】本発明の効果を阻害しない限りにおいて基紙中にバインダーもしくは外添ササイズ剤、外添サイズ剤は特に制限されずに使用できる。バインダーとしては、例えば酸化澱粉、酵素変性澱粉、カチオン変性澱粉、エ

ステル澱粉、エーテル澱粉等の澱粉類、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシセルロース、完全（または部分）酸化したポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、珪素変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド・アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド・アクリル酸エステル・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン・無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、カゼイン等の水溶性高分子、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリブチルメタクリレート、スチレン・ブタジエン共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、スチレン・ブタジエン・アクリル系共重合体等のラテックス等があげられる。また、サイズ剤としては、ロジン系サイズ剤、アルケニルコハク酸無水物等適宜使用することができる。

【0021】また、本発明の効果を阻害しない限りにおいて有機及び無機の填料が使用可能である。例えば、カオリン、タルク、クレーム、炭酸カルシウム、焼成クレーム、酸化チタン、珪藻土、微粒子状無水シリカ、活性白土、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫酸亜鉛、硫酸バリウム、二酸化珪素、コロイダルシリカ等の無機顔料、尿素ホルマリン樹脂フィラー、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー等の有機顔料があげられる。

【0022】本発明に使用される合成高分子としては例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、エチレン・プロピレン共重合体、ポリスチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリビニルアルコール共重合体等のハロゲン含有重合体、ポリヒドロキシブチレート・ヴァリレート共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステル、アクリロニトリルと酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸、アリスルホン酸ソーダ、スチレンスルホン酸ソーダ等のビニルモノマーとの共重合体などがあげられる。これらの合成高分子をフィルム化もしくは繊維形態にして基紙に積層される。

【0023】特に、合成高分子のフィルムがエチレン・ビニルアルコール共重合体のフィルムであると紙のみでは到達できない低酸素透過性を持った積層体を得ることができる。これらの合成高分子の繊維、即ち合成繊維の形態は繊維をそのまま基紙の上に乗せてもいいし、シート状にしてもよい。また、本発明での合成繊維は合成高分子を木材パルプに似た多分岐状の繊維にした合成パルプを含むものである。さらに天然パルプ等と混合してシ

ート状にしてもよい。

【0024】また合成高分子の繊維としては、低融点成分（80～140℃）と高融点成分（170～250℃）がそれぞれ偏心もしくは同心円上の鞘芯型、両成分が背臥状のサイドバイサイド型、両成分が交互に配列された風車型もしくは積層型、繊維形成成分を芯成分とする多芯型、および両成分が単に混合されて溶融原料とされた混合紡糸型等の複合繊維などもあげられる。低融点成分と高融点成分の組み合わせはポリエチレン/ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン/ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート変性物/ポリエチレンテレフタレート等があげられる。

【0025】これらの中でもポリオレフィン繊維、生分解性のある脂肪族ポリエステル繊維、芳香族ポリエステル繊維、またこれらの繊維から構成された低融点成分と高融点成分から構成される複合繊維は特に好ましく用いられる。またこれらの合成繊維は2種以上を併用して用いることもできる。

【0026】天然パルプ等と混合してシート状にするときに使用される合成繊維の繊維長は50mm以下の長さのものが好ましい。50mmを超えると抄紙原料として水懸濁液に分散し難く、ブロックを形成して均一な地合いの紙が得られない。

【0027】基材のシートが繊維シートである場合、高分子の繊維の割合は基材シート中に含有する繊維の10～100%が好ましい。因みに10%未満であると、合成高分子の配合効果が現れにくい。例えば、ポリエステル系繊維を配合した場合、寸法安定性で見ると、配合比率が10%未満であると、寸法安定性に劣り、合成繊維の配合比率が増加すれば寸法安定性の効果は良好となる。

【0028】本発明に使用される、生分解性フィルムとしてはポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、酢酸セルロース等のフィルムがあげられる。また、本発明で使用される合成繊維の生分解性繊維は先にあげた生分解性フィルムの材料を繊維化したものが使用できる。

【0029】高圧処理前または処理後に水性樹脂層を少なくとも片面に設けると表面平滑性がさらに上がり、後工程における種々の塗料の塗工性、密着性や印刷適性の優れた積層体を得ることができる。

【0030】本発明で使用される水性樹脂としては、例えば、完全ケン化または部分ケン化ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールとジケテンを反応させる等によってアセトセチル基を導入したアセトアセチル化ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールとフマル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水イタコン酸等の多価カルボン酸との反応物あるいはこれらの反応物のエステル化物、更には酢酸ビニルとマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル

酸等のエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体のケン化物として得られるカルボキシ変性ポリビニルアルコール、珪素変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとエチレンスルホン酸、アクリルスルホン酸、アリルスルホン酸あるいはその塩との共重合体のケン化物として得られるスルホン酸変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとエチレン、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタドセン等のオレフィン類との共重合体をケン化して得られるオレフィン変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとアクリロニトリル、メタクリロニトリル変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとアクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類との共重合体をケン化して得られるアミド変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとN-ビニルピロリドンとの共重合体をケン化して得られるピロリドン変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、アラビアゴム、酸化澱粉、エーテル化澱粉、ジアルデヒド澱粉、エステル化澱粉等の澱粉類、スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョン、酢酸ビニル-塩化ビニル-エチレン共重合体エマルジョン、メタクリレート-ブタジエン共重合体エマルジョン等が挙げられる。

【0031】これら水性樹脂の中でも各種変性ポリビニルアルコール、セルロース誘導体およびカゼインが好ましく、特にアセトアセチル化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコールおよび珪素変性ポリビニルアルコールがより好ましい。

【0032】水性樹脂層を含有する層中には顔料を添加すると平滑性、印刷適性をさらにあげ、好ましい。顔料の具体例としては、例えば、カオリン、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、焼成クレイ、酸化チタン、珪酸土、微粒子状無水シリカ、活性白土、酸化亜鉛、酸化バリウム、水酸化アルミニウム、硫酸亜鉛、硫酸バリウム、二酸化珪素、コロイダルシリカ、白雲母、絹雲母、金雲母、黒雲母等の無機顔料、尿素ホルマリン樹脂フィラー、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー等の有機顔料があげられる。顔料の平均粒子径は0.2~3 μ mが好く、使用量については、一般に樹脂成分100重量部に対して5~500重量部、好ましくは80~350重量部程度の範囲で配合される。

【0033】また、金属ロールと金属ロールからなるニップ部で高圧処理する際に、処理された積層体がロールから剥がれ難くなることがあるが、剥がれをよくするのに金属ロールに当たる面に水性樹脂層がある場合は水性樹脂層中に離型剤を含有させてもよい。離型剤としては、炭化水素系、脂肪族系、高級アルコール系、脂肪族アミド系、エステル系、金属石鹸系、及びそれらの混合系などがあげられ、それぞれの種類によって適宜添加

が調節される。

【0034】水性樹脂を含有する塗工液は、必要に応じてミキサー、アトマイザー、ボールミル、ローレルミル等の混合・攪拌機によって充分混合分散された後、各種公知の塗布装置により基材上に塗布される。

【0035】また、高圧処理前または処理後に水性樹脂層を少なくとも片面に設けた上に電離放射線硬化樹脂層を設けると、後工程の磁気記録層の塗工性や印刷適性のより優れた磁気記録カード用基材を得ることができる。
10 本発明で使用される電離放射線硬化樹脂は、例えば、下記に示すようなプレポリマーやモノマー、オリゴマーあるいはこれらの混合物が用いられる。

(A) ラジカル重合性単官能モノマー

アクリル酸、アクリル酸エチル、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、トリオキシエチルアクリレート、ニールフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、1,3-ジオキソランアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、グリシジルアクリレート、カルビトールアクリレート、イソボルニルアクリレート等。

【0036】(B) ラジカル重合性多官能モノマー

1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレノキシジ変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジトリメチロールプロパントラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールメタペンタラアクリレート等。

【0037】(C) ラジカル重合性オリゴマー(プレポリマー)

ポリエステル(ポリ)アクリレートやウレタン(ポリ)アクリレート、エポキシ(ポリ)アクリレート、ポリオール(ポリ)アクリレート等。更に、2-クロロエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-シクロオキシペンタメチロールジビニルエーテル等のカチオン重合性モノマー又は/及びオリゴマーも使用することができる。
50 尚、カチオン重合性モノマー又は/及びオリゴマーを配

合する場合には、カチオン重合開始剤が必要である。このようなカチオン重合開始剤とは、電離放射線照射により、カチオン重合を開始させる物質であれば特に限定するものではないが、ジアルミニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、メタロセン化合物等があげられる。尚、これらのカチオン重合開始剤の添加量は、カチオン重合性モノマー又は／及びオリゴマー100重量部に対し、0.1〜10重量部程度が好ましく、0.1重量部より少ないと重合開始能が不十分となりやすく、10重量部より多いと、効果が飽和となったりばかりか、カチオン重合開始剤の溶解性が悪くなり、塗膜の透明性が劣る等の悪影響が生じる可能性がある。

【0038】電離放射線硬化樹脂の塗工量は0.1〜10 g/m² が好ましく、より好ましくは0.5〜5 g/m² である。因みに、0.1 g/m² 未満であると、表面をカバーすることが出来ず、磁性塗料の塗工性、印刷適性に劣る。また、10 g/m² を超えると、塗工層を硬化させるのに必要な電離放射線のエネルギーが大量に必要となったり、硬化不足でモノマーが残存したりする。

【0039】電離放射線としては、例えば電子線、紫外線、α線、β線、γ線、X線等が挙げられる。α線、β線、γ線およびX線は人体の危険性といった問題が付随するため、取り扱いが容易で、工業的にもその利用が普及している電子線や紫外線好ましく用いられる。

【0040】使用する電離放射線が、例えば、電子線の場合、照射する電子線の量は、吸収線量として1〜200 kGy程度程度の範囲で調節するのが望ましい。1 kGy未満では十分な照射効果が得られず、200 kGyを超えるような照射は本発明の基材を劣化させる恐れがあるため好ましくない。電子線の照射方式としては、例えばスキャニング方式、カーテンビーム方式、ブロードビーム方式等が用され、電子線を照射する際の加速電圧は、基材の厚さによりコントロールする必要があるが、150〜300 kV程度が適当である。照射する際にほとんど熱が加からないので熱による発色やシートのカール調整が容易にできる。

【0041】本発明の効果を阻害しない限りにおいて、白色度をあげる目的など必要に応じて基材と基紙の間に中間層を設けてもよい。中間層に使用される顔料としては、前述した填料で例示したものが使用でき、平均粒径が2.0 μm以下であるのが望ましい。

【0042】また中間層中には、通常顔料類を接着する目的でバインダー類を含有させるが、バインダー類としては、例えばテンブレン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシ基変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、ジブチレン・無水マレイン酸

共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョン、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂等が挙げられる。バインダー類は上記顔料100重量部に対し好ましくは5〜500重量部より好ましくは10〜300重量部程度含有される。中間層の塗布量は通常0.1〜10 g/m² で、好ましくは1.0〜8 g/m² の範囲である。

【0043】本発明で処理される金属ロール温度は、20〜300℃が好ましい。ロール温度が20℃未満であると、外気温度の影響もあるが、概してロールの表面が結露し、操業上問題が起きやすい。また、ロール温度の最適温度域は加圧速度により、積層体へ伝えられる熱量が変化するで、300℃以下の温度でも、加圧速度が遅ければ、プリスターが発生することもある。しかしながら、概して300℃を超えると、積層体の水分が一気に気体となり、積層体中で急激に体積が膨れることにより基紙の一部や基材が部分的に刺刺し、表面が割れるプリスター現象を起こし、均一な積層体が得られにくい。

【0044】本発明における加圧速度は、上述のごとく温度との関連が大きく、厳密には決定できないが、1〜500 mm/分が望ましい。ちなみに500 mm/分を超えると積層体に伝わる温度と圧力が十分でなく、所望する効果が得られにくい。

【0045】加圧時の基紙もしくは基材が紙の場合の水分は2〜15%が好ましく、より好ましくは5〜10%の範囲のときに効果的に積層体が得られる。ちなみに、2%未満であると繊維の絡まりが悪く、効果が得られず、15%を超えると繊維が膨潤し過ぎ、一部分が伸ばされるような現象がおき、均一な積層体が得られにくい。

【0046】本発明の加圧条件のニップ線圧が200 kg/cm未満の場合は本発明の所望する効果は得られず、3500 kg/cmを超えると、効果が飽和し、効率でない。また、加圧条件が500〜3500 kg/cmであるとき、さらにすぐれた積層体を得られる。この金属ロールと金属ロールによって形成されるニップ部を通した積層体は表面が平滑で、透気度が高く、両弾性も優れているので、印刷層や保護層等問題無く形成することができる。

【0047】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、特に断らないかぎり実施例中の「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

【0048】実施例1

原料バルブとしてNBKP/LBKPが2/8の配合バルブをCSF500 mlに調製し、バルブに対してロジン系サシヤ剤を0.3%、硫酸バンドを1.8%添加

し、さらに珪灰分で 9.7% になるようタルクを添加して紙料を調製し、長網多筒抄紙機で抄紙した。なお、抄紙の工程で澱粉（商品名：エース A 王子コンスターチ社製）6.5% 液を固形分で両面あわせて $2\text{g}/\text{m}^2$ となるようにサイズアップした。得られた紙の紙水分は 5.5%、米坪は $69.5\text{g}/\text{m}^2$ で紙厚は $95\mu\text{m}$ であった。この紙の上に、エチレン・ビニルアルコールの共重合体のフィルム（商品名：エパール EF-E #2 クラレ社製）を積層させ、もう 1 枚同様に抄紙した紙を重ねて、金属ロールと金属ロールとで形成されるニップ部に線圧 $2000\text{kg}/\text{cm}$ 、ロール温度 150°C 、通紙速度 $10\text{m}/\text{分}$ の条件で加圧し、積層体を得た。この積層体の厚みは $121\mu\text{m}$ であった。酸素透過量は $84.8\text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ （ジーエルサイエンス社製、GPM-250；ガスクロ接続式、測定条件： 30°C 、 $0\%\text{RH}$ ）であった。この積層体は紙の重合を有し、且つ、通常紙では得られない酸素透過性を有する積層体であった。

【0049】実施例 2

原料パルプとして、 462ml に調整した L B K P を 60 部、ポリプロピレンの芯部とポリエチレンの被覆部とからなる鞘型繊維（商品名：ESC864 2×5 （ $2\text{d} \times 5\text{mm}$ ））チッソ社製）を 40 部加えた紙料を調整し、TAPPI スタンダードシートマシンを用いて常法で手抄きした。得られた紙の米坪は $156\text{g}/\text{m}^2$ 、紙厚は $403\mu\text{m}$ であった。この紙に、このシートを実施例 1 で抄紙した 2 枚の間に挟み込み、ロール温度 120°C 、線圧 $1000\text{kg}/\text{cm}$ とした以外は実施例 1 と同様な方法で高圧処理し、積層体を得た。この積層体の厚みは $373\mu\text{m}$ で、ガレ剛度 9285 、水中伸度は 0.55 であった。この積層体は、剛度に優れ、且つ通常紙では得られない寸法安定性を有する積層体であった。

【0050】実施例 3

原料パルプとして L B K P が 100 部にしたのと米坪を $50\text{g}/\text{m}^2$ にした以外は実施例 1 と同様にして長網多筒抄紙機で抄紙した。原料パルプとして、 462ml に調整した L B K P を 60 部、ポリエチレン系合成パルプ（商品名：SWP-E400 三井石油化学工業社製）を 40 部加えた紙料を調整し TAPPI スタンダードシートマシンを用いて常法で手抄きした。得られた紙の米坪は $153\text{g}/\text{m}^2$ 、紙厚 $321\mu\text{m}$ であった。抄紙した 2 枚の紙の間に合成パルプを配合した手抄き紙を挟み込み、ロール温度 100°C 、線圧 $1000\text{kg}/\text{cm}$ の条件で高圧処理し、積層体を得た。

【0051】実施例 4

実施例 3 で得られた積層体の片面に珪素変性ポリビニルアルコール（商品名：R-1130 クラレ社製）を $2\text{g}/\text{m}^2$ となるようにパーコーターで塗工し、片面に水性樹脂層を設けた積層体を得た。

【0052】実施例 5

実施例 4 で得られた積層体の珪素変性ポリビニルアルコール塗工面に電子線硬化樹脂（商品名：GRANDI C EB7-0311 大日本インキ社製） $2\text{g}/\text{m}^2$ 塗工し、電子線照射装置（CB-150、ESI 社製）を用いて、 165kV 、 50kGy の条件で照射を行い、積層体を得た。

【0053】実施例 6

実施例 4 において、片面に塗工する塗料が珪素変性ポリビニルアルコール（商品名：R-1130 クラレ社製）66 部とカオリン（商品名：ウルトラホワイト 90 エンゲルハート社製）34 部を配合した塗料で塗布量を $3\text{g}/\text{m}^2$ とした以外は実施例 4 と同様な方法で積層体を得た。

【0054】実施例 7

実施例 3 において抄紙した $50\text{g}/\text{m}^2$ の上に珪素変性ポリビニルアルコール（商品名：R-1130 クラレ社製）66 部とカオリン（商品名：ウルトラホワイト 90 エンゲルハート社製）34 部を配合した塗料で $2\text{g}/\text{m}^2$ を塗工した後、塗工面と反対側に実施例 2 で手抄きした合成繊維配合紙を挟み込んだ以外は実施例 3 と同様な方法で積層体を得た。

【0055】実施例 8

実施例 2 においてロール温度 150°C 、線圧 $350\text{kg}/\text{cm}$ とした以外は実施例 2 と同様に処理を行った。この積層体の厚みは $380\mu\text{m}$ 、ガレ剛度 6702 、水中伸度 0.60 であった。

【0056】実施例 9

実施例 1 において抄紙した紙の米坪を $140\text{g}/\text{m}^2$ 、生分解生合成樹脂高分子としてエチレン・ビニルアルコールの共重合体の替わりにポリブチレンサクシネート・アジベート（商品名：ビオノーバ 3001 昭和化学工業社製）、線圧 $1000\text{kg}/\text{cm}$ とした以外は実施例 1 と同様な方法で積層体を得た。

【0057】比較例 1

実施例 1 の加圧条件を $100\text{kg}/\text{cm}$ とした以外は実施例 1 と同様な方法で作成した。積層させた基紙およびシートは一体化しなかった。

【0058】実施例 3～6 について、水中伸度、耐折、透気度、平滑度、を測定した結果を表 1 に示す。

【0059】(1) 水中伸度測定方法

J. TAPPI No. 27 の B 法に準拠した方法で測定した。すなわち、フenchel 伸度試験器により、浸漬時間 5 分後の伸びを測定し、以下の式により水中伸度を算出した。

$$\text{水中伸度}(\%) = \left\{ \frac{(L' - L)}{L} \right\} \times 100$$

L：最初の長さ (mm)

L'：浸漬後の長さ (mm)

(2) 耐折測定方法

JIS P 8115 に準じて M I T 耐折試験機を用い

て測定をおこなった。

【0060】(3) 曲げ戻り値

ガーレーこわさ試験器を使用し、幅25.4mm×長さ63.5mmの試料を測定した。おもりは平衡振り子の支点から50.8mmの位置に5gのおもりを取り付けた。試験器の試験片つかみの位置を38.1mmに合わせ、試料を試験片つかみに取り付ける。試料の他端を試験片つかみ位置までつかみあげる。試験片を離し、試料

の曲げられた状態から戻るときに生じる反動をガーレー平衡振り子に当てて、振り子は振れた目盛を読み、その目盛の数値を求めた。測定は試料の縦方向を横方向についておこない、その平均をとった。得られた平均値に100をかけたものを曲げ戻り値とした。測定は各試料について5回おこなった。

【0061】

【表1】

	水中伸度 (%)	透気度 (秒)	平滑度 (秒)	耐折 (回)	ガーレー (mg)	曲げ戻り 値
実施例3	0.87	10000<	715	1460	1046	360
実施例4	0.85	10000<	853	1183	1766	360
実施例5	0.84	10000<	1202	563	1532	340
実施例6	0.85	10000<	496	1015	1443	356
実施例7	0.72	10000<	773	2530	1354	370
実施例8	0.60	10000<	560	3025	1760	550
実施例9	0.66	10000<	350	4523	3384	400
比較例1	基紙およびシートは一体化しなかった。					

【0062】すべての実施例において金属ロールと金属ロールとからなるニップ部に高圧処理されているので平滑性に優れ、印刷等も問題なく行えた。

【0063】

【発明の効果】表1から明らかなように基紙と、この基紙とは異なる基材を視層させ、金属ロールと金属ロール

からなるニップ部によって高圧処理することにより実質的に接着剤を使用することなく、剛度の優れた積層体ができ、一体化した基材の性能を活かした積層体ができる。詳しくは、寸法安定性、剛度、印刷適性を全て満足し、かつ、小ロットにも対応でき、経済的にも優れたカード用基材として使用される紙が得られる。